

1/9/1
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

Pg 1 of 2

013281091

WPI Acc No: 2000-453026/200040

XRAM Acc No: C00-138182

Aqueous, two-component polyurethane coating material for various substrates contains, as binder, polyisocyanate in aqueous solution or dispersion of graft copolymer with elastomeric and thermoplastic polyol components

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: BISKUP U; IRLE C; KOBUSCH K; PROBST J; KOBUSCH C

Number of Countries: 091 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19858732	A1	20000621	DE 1058732	A	19981218	200040 B
WO 200037521	A1	20000629	WO 99EP9522	A	19991206	200040
AU 200018628	A	20000712	AU 200018628	A	19991206	200048
EP 1141065	A1	20011010	EP 99962222	A	19991206	200167
			WO 99EP9522	A	19991206	

Priority Applications (No Type Date): DE 1058732 A 19981218

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 19858732	A1		17	C09D-175/04	
-------------	----	--	----	-------------	--

WO 200037521	A1 G			C08G-018/62	
--------------	------	--	--	-------------	--

Designated States (National): AE AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CR CU CZ DE DK DM EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SL SZ TZ UG ZW

AU 200018628	A			C08G-018/62	Based on patent WO 200037521
--------------	---	--	--	-------------	------------------------------

EP 1141065	A1 G			C08G-018/62	Based on patent WO 200037521
------------	------	--	--	-------------	------------------------------

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI

LU MC NL PT SE

Abstract (Basic): DE 19858732 A1

NOVELTY - The binder for a two-component polyurethane coating material comprises elastomeric and thermoplastic polyol components in the form of a graft copolymer in an aqueous solution and/or dispersion which also contains an emulsified or solubilized polyisocyanate component.

DETAILED DESCRIPTION - Two-component polyurethane coating materials in which the binder contains (a) a graft copolymer comprising at least two polyol components consisting of an elastic component (a1) covalently or adsorptively linked to a thermoplastic component (a2) and (b) a polyisocyanate component with a viscosity of 50-10,000 mPa.s comprising at least one polyisocyanate, in amounts equivalent to an NCO/OH ratio of (0.2:1)-(5:1). In this system, component (a) is in the form of an aqueous solution and/or dispersion of the graft copolymer, in which component (b) is also emulsified or solubilized. An INDEPENDENT CLAIM is also included for a process for the production of coating materials as described above.

USE - The use of two-component polyurethane coating materials as described is claimed. Applications include coating mineral building materials (plaster, concrete etc.), wood and timber products, metals, road surfaces, leather, textiles and especially plastic surfaces.

ADVANTAGE - Aqueous, two-component polyurethane coating materials in which the binder shows both elastomeric and thermoplastic properties, enabling the production of coatings with high impact strength, high resistance (to solvents and chemicals etc.) and excellent optical properties (gloss, clarity).

pp; 17 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Components: Components (a1) and (a2) are morphologically combined as a core-shell copolymer with

Pg 2 of 2

(a1) as the core and (a2) as the shell, or vice versa. The polyol component (a) comprises a polymer of olefinic monomers with hydroxyl, sulfonate and/or carboxylate groups and optionally sulfonic acid and/or carboxyl groups, in the form of a graft copolymer with an elastomer phase (a1) and a thermoplastic phase (a2). Phases (a1) and (a2) show, respectively, hydroxyl numbers of 8-264 and 16-264 mg KOH/g, acid numbers of 0-100 and 3-100 mg KOH/g (based on un-neutralized and neutralized acid groups), and glass transition temperatures of not more than 0degreesC and at least 0degreesC.

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Component: Component (b) is a hydrophilized polyisocyanate, preferably hydrophilized with monofunctional polyethers based on ethylene oxide and/or monofunctional compounds with acid groups.

Title Terms: AQUEOUS; TWO; COMPONENT; POLYURETHANE; COATING; MATERIAL; VARIOUS; SUBSTRATE; CONTAIN; BIND; AQUEOUS; SOLUTION; DISPERSE; GRAFT; COPOLYMER; ELASTOMER; THERMOPLASTIC; COMPONENT

Derwent Class: A25; A82; G02

International Patent Class (Main): C08G-018/62; C09D-175/04

International Patent Class (Additional): C08G-018/08; C08G-018/28;

C08G-018/63; C09D-151/06

File Segment: CPI





⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 58 732 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 09 D 175/04
C 09 D 151/06
C 08 G 18/63

⑦ Aktenzeichen: 198 58 732.5
② Anmeldetag: 18. 12. 1998
④ Offenlegungstag: 21. 6. 2000

DE 198 58 732 A 1

⑦ **Anmelder:**
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦ **Erfinder:**
Probst, Joachim, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Biskup,
Ulrich, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Kobusch, Klaus,
Dr., 40667 Meerbusch, DE; Irle, Christoph, Dr.,
47800 Krefeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤ **Wäßrige 2 K-PUR-Systeme mit erhöhter Schlagzähigkeit, hohen Beständigkeitseigenschaften und guten optischen Eigenschaften, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**
- ⑦ **Die Erfindung betrifft wäßrige Zweikomponenten-Polyurethan-Systeme, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Beschichtungen mit erhöhter Schlagzähigkeit, hohen Beständigkeitseigenschaften und hervorragenden optischen Eigenschaften.**

DE 198 58 732 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Zweikomponenten-Polyurethan-Systeme, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Beschichtungen mit erhöhter Schlagzähigkeit, hohen Beständigkeitseigenschaften und hervorragenden optischen Eigenschaften.

In der Oberflächen-Technologie spielen ökologische Fragen eine bedeutende Rolle. Ein besonders vordringliches Problem ist die Reduzierung der für Lacke und Beschichtungsstoffe verwendeten Mengen organischer Lösungsmittel.

Aus der EP-A 358 979 ist bekannt, daß bei Verwendung von ausgewählten Polyhydroxylverbindungen auf Vinylpolymerisat-Basis als Reaktionspartner für organische Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen wäßrige Zweikomponenten-Polyurethan-Systeme dadurch hergestellt werden können, daß man die Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen in der wäßrigen Polymerisatlösung bzw. -dispersion emulgiert. Die in der EP-A 0 358 979 beschriebenen Polyhydroxylverbindungen werden dabei vorzugsweise in organischer Lösung radikalisch polymerisiert und dann anschließend in die wäßrige Lösung eines Neutralisationsmittels - meist Ammoniak oder tertiäre Amine - überführt und wäßrig gelöst. Das organische Lösungsmittel kann dabei nach Bedarf im wäßrigen Milieu verbleiben oder destillativ entfernt werden.

Die auf diese Art hergestellten Polymerpolyole sind in ihrer Morphologie normalerweise einphasig, weisen also auch nach Vernezung und Filmbildung mit geeigneten hydrophoben und/oder hydrophilen Polyisocyanaten entweder thermoplastische oder elastomere Eigenschaften auf. Zur Herstellung von Polyurethan-Filmen mit den Eigenschaften eines thermoplastischen Elastomers, das sowohl ausgezeichnete Zähigkeitseigenschaften als auch ein hohes Festigkeitsniveau besitzt, ist ein einphasiger Aufbau eines solchen Polymerpolyols im allgemeinen nicht ausreichend.

Es hat sich gezeigt, daß erst zwei- oder mehrphasig aufgebaute Polymerpolyol-Systeme in Kombination mit geeigneten Polyisocyanaten zu Polyurethan-Beschichtungen mit hohem Zähigkeitsniveau insbesondere bei tiefen Temperaturen führen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel, welche als Bindemittelkomponente a) ein Propolypolymerisat, bestehend aus mindestens zwei Polyolkomponenten, wobei die erste als eine elastische Komponente a1) kovalent oder adsorptiv mit einer zweiten thermoplastischen Komponente a2) verknüpft ist, und eine Polyisocyanatkomponente b) mit einer Viskosität von 50 bis 10.000 mPa · s enthalten, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat in einem NCO/OH-Äquivalenzverhältnis von 0,2 : 1 bis 5 : 1 entsprechenden Mengen, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) eine wäßrige Lösung und/oder Dispersion des obengenannten Propolypolymerisats darstellt, und in der die Polyisocyanatkomponente b) emulgiert bzw. solubilisiert vorliegt.

Bei der Komponente a) handelt es sich um eine Polyolkomponente, die aus mindestens zwei kovalent oder adsorptiv verknüpften Polyolphasen a1) als Elastomerbestandteil und a2) als Thermoplastbestandteil auf Vinylpolymerisat-Basis besteht.

Hierbei kann sowohl der Elastomerbestandteil a1) als Propolgrundlage dienen, auf die der Thermoplastbestandteil a2) radikalisch aufgепроft worden ist, als auch der Thermoplastbestandteil a2) als Propolgrundlage, auf die der Elastomerbestandteil a1) gепроft wurde.

Bei Polyolbestandteil a1) handelt es sich um eine Elastomerkomponente, die Hydroxylgruppen, Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen, vorzugsweise Carboxylatgruppen und gegebenenfalls Sulfonsäure- und/oder Carboxylgruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen enthält. Bei Komponente a1) handelt es sich um Polymerisate von olefinisch ungesättigten Monomeren, die vorzugsweise eine Hydroxylzahl von 8 bis 264, vorzugsweise 16 bis 198 mg KOH/g Festharz, eine Säurezahl (bezogen auf die Summe der nichtneutralisierten und neutralisierten Säuregruppen) von 0 bis 100, vorzugsweise 3 bis 50 mg KOH/g Festharz, aufweisen. Die Elastomerkomponente a1) weist eine Glasatemperatur (gemessen mit der DSC- bzw. der DMA-Methode) von höchstens 0°C, bevorzugt von höchstens -10°C auf.

Der Thermoplastbestandteil a2) ist ebenfalls eine Polyolkomponente, die Hydroxylgruppen, Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen, vorzugsweise Carboxylatgruppen und gegebenenfalls Sulfonsäure- und/oder Carboxylgruppen, vorzugsweise Carboxylgruppen enthält. Komponente a2) ist ebenfalls ein Polymerisat von olefinisch ungesättigten Monomeren, die eine Hydroxylzahl von 16 bis 264, vorzugsweise 33 bis 198 mg KOH/g Festharz, eine Säurezahl (bezogen auf die Summe der nichtneutralisierten und neutralisierten Säuregruppen) von 3 bis 100, vorzugsweise 5 bis 50 mg KOH/g Festharz aufweisen. Die Thermoplastkomponente a2) weist eine Glasatemperatur von mindestens 0°C, bevorzugt von mindestens +10°C auf.

Ganz besonders bevorzugt sind Elastomerkomponenten a1), die aus den folgenden Comonomerkomponenten aufgebaut sind:

a1)
a) 0,4-7,7 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure;

a1)
b) 3,4-50,8 Gew.-% Acrylsäure-2-hydroxyethylster und/oder Acrylsäurehydroxypropylster und/oder Methacrylsäure-2-hydroxyethylster und/oder Methacrylsäurehydroxypropylster;

a1)
c) 0-20 Gew.-% Methacrylsäuremethylester und/oder Acrylnitril und/oder Methacrylnitril und/oder Styrol bzw. substituierte Styrole als Comonomere mit Festigkeit und Härte verleihendem Charakter;

a1)
d) 70-96 Gew.-% Methacrylsäurealkylester mit 2 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und/oder Acrylsäurealkylester mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest als elastifizierende Komponenten;

a1)
e) 0-5 Gew.-% vernetzende Comonomere wie z. B. Divinylbenzol, Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldimethacrylat, Allyl(meth)acrylat;

wobei die Summe der Gew.-% von a1) bis a1 e) 100 ergibt und wobei die Glasatemperatur unter -10°C liegt.

Ganz besonders bevorzugt sind Thermoplastkomponenten a2), die aus den folgenden Comonomerkomponenten aufgebaut sind:

- a2
a) 0,6-7,7 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure; 5
a2
b) 6,8-50,8 Gew.-% Acrylsäure-2-hydroxyethylster und/oder Acrylsäurehydroxypropylester und/oder Methacrylsäure-2-hydroxyethylster und/oder Methacrylsäurehydroxypropylester;
a2
c) 30-80 Gew.-% Methacrylsäuremethylester und/oder Acrylnitril und/oder Methacrylnitril und/oder Styrol bzw. substituierte Styrole als Comonomere mit Festigkeit und Härte vergleichendem Charakter; 10
a2
d) 5-40 Gew.-% Methacrylsäurealkylester mit 2 bis 12 C-Atomen im Alkylrest und/oder Acrylsäurealkylester mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest als elastifizierende Komponenten;
a2
e) 0-5 Gew.-% vernetzende Comonomere wie z. B. Divinylbenzol, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Propylenglykoldi(meth)acrylat, Butylenglykoldi(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, 15

wobei die Summe der Gew.-% von a2 a) bis a2 e) 100 ergibt und wobei die Glastemperatur über +10°C liegt.

Bevorzugt werden die Elastomerkomponente a1) und die Thermoplastkomponente a2) in Gewichtsverhältnissen von 10 : 90 bis 60 : 40 (bezüglich Festharz) bepropft. 20

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittels, welches als Bindemittelkomponente a) ein Propriopolymerisat, bestehend aus mindestens zwei Polyolkomponenten, wobei die erste als eine elastische Komponente a1) kovalent oder adsorptiv mit einer zweiten thermoplastischen Komponente a2) verknüpft ist, und eine Polysocyanatkomponente b) mit einer Viskosität von 50 bis 10.000 mPa · s enthält, bestehend aus mindestens einem organischen Polysocyanat in einem NCO/OH-Äquivalenzverhältnis von 0,2 : 1 bis 5 : 1 entsprechenden Mengen, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) eine wäßrige Lösung und/oder Dispersion des obengenannten Propriopolymeren darstellt, und in der die Polysocyanatkomponente b) emulgiert bzw. solubili- 25

siert vorliegt.
Die Herstellung der Hydroxylgruppen aufweisenden Polymerisatkomponente a) erfolgt durch an sich bekannte Verfahren der radikalischen Polymerisation in organischer oder in wäßriger Phase. Bevorzugt erfolgt die Herstellung der Polymerisate im Eintopfverfahren durch die Methode der radikalischen Emulsionspolymerisation im wäßrigen Milieu. 30

Zunächst wird entweder die Elastomerkomponente a1) bzw. die Thermoplastkomponente a2) als Propriogrundlage hergestellt und anschließend die Thermoplastkomponente a2) bzw. die Elastomerkomponente a1) radikalisch aufgepropft.

Möglich sind kontinuierliche oder diskontinuierliche Polymerisationsverfahren. Von den kontinuierlichen Verfahren sind das Batch- und das Zulaufverfahren zu nennen, wobei letzteres bevorzugt ist. Bei dem Zulaufverfahren wird Wasser 35 allein oder mit einem Teil eines anionischen Emulgators, gegebenenfalls unter Beimischung eines nichtionischen Emulgators, sowie mit einem Teil der Monomermischung a1) bzw. a2) vorgelegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt, die Polymerisation im Fall einer Monomermischung a1) bzw. a2) vorgelegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt, mit einem Initiatorgemisch und dem Emulgator im Verlauf von 0,5 bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 bis 6 Stunden, zudosiert. Die so hergestellte Polymerisatdispersion fungiert hierbei als Propriogrundlage, auf die in einer zweiten Zulaufstufe (0,5 bis 10 Stunden) entweder die Thermoplastphase a2) oder die Elastomerphase a1) radikalisch aufgepropft wird. Gegebenenfalls wird anschließend mit weiterem Initiator nachaktiviert, um die Polymerisation bis zu einem Umsatz von mindestens 99% durchzuführen. 40

Hierbei wird ein Latex-System gebildet, welches im allgemeinen teilegepropfte Latex-Systeme in Abmischung mit der ursprünglichen, nicht bepropften Propriogrundlage und nicht aufgepropften Elastomereileichen a1) bzw. Thermoplast- 45 teileichen a2) enthält. Im Idealfall haben die Teilehen dieses Latexsystems eine Kern-Schale-Morphologie.

Die bei der Polymerisation eingesetzten Emulgatoren sind anionischer und/oder nichtionischer Natur. Von den Emulgatoren sind anionischer Natur sind solche mit Carboxylatgruppen, Sulfat-, Sulfonat-, Phosphat- oder Phosphonatgruppen einsetzbar. Bevorzugt sind Emulgatoren mit Sulfat-, Sulfonat-, Phosphat- oder Phosphonatgruppen. Die Emulgatoren können niedermolekular oder hochmolekular sein. Letztere werden z. B. in der DE-A 38 06 066 und DE-A 19 53 349 beschrieben. 50

Bevorzugt sind solche anionischen Emulgatoren, die mit Ammoniak oder Aminen neutralisiert worden sind. Besonders bevorzugt sind Emulgatoren, die aus langkettigen Alkoholen oder substituierten Phenolen sowie Ethylenoxidketten mit Polymerisationsgruppen zwischen 2 und 100 und abschließender Monoschwefelsäureestergruppe bzw. Phosphorsäuremono- und -diestergruppen aufgebaut sind. Als Neutralisationsmittel dient hierbei im allgemeinen Ammoniak. Sie können dem Emulsionsansatz einzeln oder in beliebigen Mischungen zugesetzt werden. 55

Als nichtionogene Emulgatoren, die meist in Kombination mit den obengenannten anionischen Emulgatoren eingesetzt werden können, eignen sich Umsetzungsprodukte von aliphatischen, araliphatischen, cycloliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, Alkoholen, Phenolderivaten bzw. Aminen mit Epoxiden wie z. B. Ethylenoxid, Beispiele dafür sind Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Carbonsäuren wie z. B. Laurinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, den Carbonsäuren des Ricinusöls, Abietinsäure, mit längerkettigen Alkoholen wie Octylalkohol, Laurylalkohol, Stearylalkohol, mit Phenolderivaten wie z. B. substituierten Benzyl-, Phenylphenolen, Nonylphenol und mit längerkettigen Aminen wie z. B. Dodecylamin und Stearylamin. Bei den Umsetzungsprodukten mit Ethylenoxid handelt es sich um Oligo- bzw. Poly- 60 ether mit Polymerisationsgruppen zwischen 2 und 100, vorzugsweise von 5 bis 50. Diese Emulgatoren werden in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Mischung der Monomeren, zugegeben.

Als gegebenenfalls mitzuverwendende Colormittel können sowohl wasserlösliche als auch wasserunlösliche Lösungsmittel in Betracht. Als solche kommen beispielsweise Aromaten wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Ester wie 65

Ethylacetat, Butylacetat, Etherester wie Methylglykolacetat, Ethylglykolacetat, Methoxypropylacetat, Methoxybutylacetat, Ether wie Butylglykol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylglykolether, Ether des Diglykols, Ether des Dipropylenglykols, Ketone wie Aceton, Methylcyclohexanon, Methylisobutylketon, Trichloromonofluorethan, cyclische Amide wie N-Methylpyrrolidon oder N-Methylcaprolactam in Betracht.

- 5 Die durch Radikale initiierte Polymerisation kann durch wasserlösliche oder wasserunlösliche Initiatoren bzw. Initiatorsysteme ausgelöst werden, deren Halbwertszeiten des Radikalzerfalls bei Temperaturen von 10°C bis 100°C zwischen 0,01 und 400 min. liegen. Im allgemeinen erfolgt die Polymerisation in wässriger Emulsion im genannten Temperaturbereich, vorzugsweise zwischen 30 und 90°C, unter einem Druck von 103 bis 2×10^4 mbar, wobei sich die genaue Polymerisationstemperatur nach der Art des Initiators richtet. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, eingesetzt.

- 10 Geeignete Initiatoren sind z. B. wasserlösliche und -unlösliche Azoverbindungen wie Azoisobutyrsäuredinitril oder 4,4'-Azo-bis-(4-cyanpentansäure) sowie anorganische und organische Peroxide wie z. B. Dibenzoylperoxid, 1-Butylperivalat, t-Butyl-per-2-ethylhexanoat, t-Butylperbenzoat, t-Butylhydroperoxid, Di-t-butylperoxid, Cumylhydroperoxid, Dicyclohexyl- und Dibenzoyldicarbonylcarbonat sowie die Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure und Wasserstoffperoxid. Die Peroxodisulfate und Wasserstoffperoxide werden oft in Kombination mit Reduktionsmitteln wie z. B. dem Natriumsalz der Formamidinsulfonsäure (Rongalit C), Ascorbinsäure oder Polyalkylenpolyaminen eingesetzt. Hiermit wird im allgemeinen eine deutliche Erniedrigung der Polymerisationstemperatur erzielt.

- 15 Zur Regelung des Molekulargewichts der Polymeren können übliche Regler eingesetzt werden wie z. B. n-Dozylmercaptan, t-Doxylmercaptan, Diisopropylxanthogendisulfid, Di(Methyltertiärylthio)propanxanthogendisulfid und Thioalkylol. Ebenso ist der Einsatz von allylischen Verbindungen wie z. B. dem Dinitren von α -Methylstyrol möglich. Sie werden in Mengen von höchstens 3 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, zugegeben.

- 20 Nach beendeter Polymerisation werden die in wässriger Dispersion vorliegenden Polymerisate gegebenenfalls mit Neutralisationsmittel bis zu Neutralisationsgraden von 10 bis 150% (rechnerisch), vorzugsweise 30 bis 100%, versetzt. Hierzu werden als Neutralisationsmittel anorganische Basen, Ammoniak oder Amine zugesetzt. Als anorganische Basen können z. B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, als Amine neben Ammoniak Trimethylamin, Triethylamin, Dimethyltetraammin, Methylpictilanolamin, Trichlorolanilin etc. eingesetzt werden. Die Neutralisationsmittel können sowohl im stöchiometrischen Unter- als auch Überschuß eingesetzt werden.

- Insbesondere bei Verwendung eines stöchiometrischen Überschußes an Neutralisationsmittel ist jedoch darauf zu achten, daß durch den Polyelektrolytcharakter der Polymeren eine deutliche Viskositätszunahme erfolgen kann.

- 30 Eventuell zugesetzte Colösungsmittel können in der wässrigen Dispersion in Mengen bis zu ca. 20 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Phase, verbleiben. Die Colösungsmittel können aber auch nach Bedarf im Anschluß an die Polymerisation destillativ entfernt werden.

- Die Polymerdispersionen a), die aus der Weichphase a1) und der Hartphase a2) bestehen, besitzen im allgemeinen Feststoffgehalte von 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, und Viskositäten von 10 bis 100.000, vorzugsweise 10 bis 10.000 mPa · s bei 23°C und pH-Werte von 5 bis 10, vorzugsweise 6 bis 9. Das Gewichtsverhältnis von Weichphase a1 zur Hartphase a2 liegt bevorzugt zwischen 10 : 90 bis 60 : 40 (a1 : a2).

- Die mittleren Teilchendurchmesser in der Dispersion (gemessen mittels Laserkorrelationspektroskopie) liegen im allgemeinen zwischen 50 und 500 nm, bevorzugt von 80 bis 200 nm.

- Bei der Polysocyanatkomponente b) handelt es sich um helicible organische Polysocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Die Polysocyanatkomponente b) weist bei 23°C im allgemeinen eine Viskosität von 50 bis 10.000, vorzugsweise 50 bis 1.000 mPa · s auf. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Polysocyanatkomponente b) um Polysocyanate oder Polysocyanatgemische mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen einer zwischen 2,2 und 5,0 liegenden (mittleren) NCO-Funktionalität und einer Viskosität bei 23°C von 50 bis 500 mPa · s.

- 45 Gegebenenfalls können die Polysocyanate in Abmischung mit geringen Mengen an inerten Lösungsmitteln zum Einsatz gelangen, um die Viskosität auf einen Wert innerhalb der genannten Bereiche abzusinken. Die Menge derartiger Lösungsmittel wird so bemessen, daß in den letztendlich erhaltenen erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln bis zu 20 Gew.-% Lösungsmittel, bezogen auf die Menge an Wasser, vorliegt, wobei auch das gegebenenfalls in der Polymerisationsdispersion oder -lösung noch vorliegende Lösungsmittel mit in die Berechnung eingeht. Als Zusatzmittel für die Polysocyanate geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise "Solventnaphthalin" oder auch Lösungsmittel der bereits oben beispielhaft genannten Art.

- 50 Als Komponente b) geeignete Polysocyanate sind insbesondere die sogenannten "Lackpolysocyanate" mit aromatisch oder teyl-aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wobei die letztgenannten aliphatischen Polysocyanate, wie bereits ausgeführt, besonders bevorzugt sind.

- 55 Ganz besonders bevorzugt sind Polysocyanate mit (teil)hydrophiliertem Charakter.

- Sehr gut geeignet sind beispielsweise "Lackpolysocyanate" auf Basis von Hexamethylendiisocyanat oder von 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI) und/oder Bis-(isocyanatocyclohexyl)-methan, insbesondere solche, welche ausschließlich auf Hexamethylendiisocyanat basieren.

- 60 Unter "Lackpolysocyanaten" auf Basis dieser Diisocyanate sind die an sich bekannten Biuret-, Urethan-, Uretdion- und/oder Isoxanurgruppen aufweisenden Derivate dieser Diisocyanate zu verstehen, die im Anschluß an ihre Herstellung in bekannter Weise, vorzugsweise durch Destillation von überschüssigem Ausgangsdiisocyanat bis auf einen Restgehalt von weniger als 0,5 Gew.-% befreit worden sind. Zu den bevorzugten, erfindungsgemäß zu verwendenden aliphatischen Polysocyanaten gehören den obengenannten Kriterien entsprechende Biuretagruppen aufweisende Polysocyanate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie beispielsweise nach den Verfahren der US-A 3 124 605, 3 358 010, 3 903 126, 3 903 127 oder der 3 976 622 erhalten werden können, und die aus Gemischen von N,N,N'-Tris-(6-isocyanatoheptyl)-biuret mit untergeordneten Mengen an seinen höheren Homologen bestehen, sowie die den genannten Kriterien entsprechenden cyclischen Trimerisate von Hexamethylendiisocyanat, wie sie gemäß US-PS 4 324 879 erhalten werden können, und die im wesentlichen aus N,N,N'-Tris-(6-isocyanatoheptyl)-isocyanur im Gemisch mit untergeordneten

Mengen an seinen höheren Homologen bestehen. Insbesondere bevorzugt werden den genannten Kriterien entsprechende Gemische aus Ureidion- und/oder Isocyanatgruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von Hexamethylendioscyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendioscyanat unter Verwendung von Trialkylphosphinen entstehen. Besonders bevorzugt sind die zuletzt genannten Gemische einer Viskosität bei 23°C von 50 bis 500 mPa·s und einer zwischen 2,2 und 5,0 liegenden NCO-Funktionalität.

Bei den erfindungsgemäß ebenfalls geeigneten, jedoch weniger bevorzugten aromatischen Polyisocyanaten handelt es sich insbesondere um "Lackpolyisocyanate" auf Basis von 2,4-Diisocyanatolol oder dessen technischen Gemischen mit 2,6-Diisocyanatolol oder auf Basis von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan bzw. dessen Gemischen mit seinen Isomeren und/oder höheren Homologen. Derartige aromatische Lackpolyisocyanate sind beispielsweise die Urethangruppen aufweisenden Isocyanate, wie sie durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an 2,4-Diisocyanatolol mit mehrwertigen Alkoholen wie Trimethylolpropan und anschließender destillativer Entfernung des nicht umgesetzten Diisocyanat-Überschusses erhalten werden. Weitere aromatische Lackpolyisocyanate sind beispielsweise die Trimerisate der beispielhaft genannten monomeren Diisocyanate, d. h. die entsprechenden Isocyanatocyanurate, die ebenfalls im Anschluß an ihre Herstellung vorzugsweise destillativ von überschüssigen monomeren Diisocyanaten befreit worden sind.

Als besonders bevorzugte Vernetzerkomponente für die erfindungsgemäßen Bindemitteldispersionen können beladene wasserdispergierbare Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gehenden Isocyanatgruppen zum Einsatz kommen.

Geeignet sind beispielsweise ionische modifizierte, z. B. Carboxylatgruppen und gegebenenfalls Polyethereinheiten enthaltende Polyisocyanate der in der EP-A 510 438 und EP-A 548 669 genannten Art, Sulfonatgruppen enthaltende Polyisocyanate der in der EP-A 703 255 genannten Art oder Phosphat- bzw. Phosphonatgruppen enthaltende Polyisocyanate, wie sie in der WO 97/31960 beschrieben sind.

Bevorzugt finden als Vernetzerkomponenten für die erfindungsgemäßen Bindemitteldispersionen jedoch rein nichtionische, durch Umsetzung mit Polyethylenoxidpolyetheralkoholen hydrophil modifizierte Polyisocyanate Verwendung. Solche Polyisocyanate sind beispielsweise aus den EP-A 206 059, EP-A 516 277, EP-B 540 985, EP-A 645 410, EP-A 680 983, der US-PS 5 200 489 oder der Deutschen Patentanmeldung 198 22 891.0 bekannt. Ebenfalls geeignete nichtionisch-hydrophilierte Polyisocyanate sind die in der EP-B 486 881 genannten, sepioliteartigen aus Diisocyanaten und monofunktionellen Polyetheralkoholen enthaltenden Polyisocyanatzubereitungen.

Besonders bevorzugte wasserdispergierbare Polyisocyanate sind die oben genannten, mit Hilfe von Polyethylenoxidpolyetheralkoholen hydrophil modifizierten Polyisocyanate mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gehenden Isocyanatgruppen. Ganz besonders bevorzugt sind wasserdispergierbare Polyisocyanate der genannten Art mit Ureidion- und/oder Isocyanatstruktur auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondioscyanat, IPDI), und/oder 4,4'-Diisocyanatocyclohexylmethan.

Die Polyisocyanatkomponente b) kann im übrigen aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten Polyisocyanate bestehen.

Zur Herstellung der gebrauchsfertigen Beschichtungsmittel wird die Polyisocyanatkomponente b) in der wässrigen Dispersion der Polymerisate a) einmengen, wobei das gelöste bzw. dispergierte Polymerisat gleichzeitig die Funktion eines Emulgators bzw. der Reaktivkomponente für das zugesetzte Polyisocyanat übernimmt.

Die Durchmischung kann durch einfaches Verrühren bei Raumtemperatur erfolgen. Die Menge der Polyisocyanatkomponente wird dabei so bemessen, daß ein NCO/OH-Äquivalentverhältnis, bezogen auf die Isocyanatgruppen der Komponente b) und die alkoholischen Hydroxylgruppen der Komponente a) von 0,2 : 1 bis 5 : 1, vorzugsweise 0,5 : 1 bis 2 : 1, resultiert. Vor der Zugabe der Polyisocyanatkomponente b) können der Polymerisatkomponente a), d. h. der Dispersion bzw. Lösung der Polymerisate die üblichen Hilfs- und Zusatzmittel der Lacktechnologie einverleibt werden. Hierzu gehören beispielsweise Entschäumungsmittel, Verlaufs Hilfsmittel, Pigmente, Dispergiermittel für die Pigmentverteilung und dgl.

Bei der Vernetzung der erfindungsgemäßen Polyalkoholkomponenten mit den Polyisocyanaten erfolgt eine weitgehende Fixierung der Elastomer- und der Thermoplastphasen, wodurch eine zu weitgehende Durchmischung verhindert wird. Dies wird in den Beispielen anhand der gemessenen dektierbaren Glastemperaturen demonstriert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel. Sie eignen sich für praktisch alle Einsatzgebiete, in denen lösemittelhaltige, lösemittelfreie oder andersartige wässrige Anstrich- und Beschichtungssysteme mit einem erhöhten Eigenschaftsprofil Verwendung finden, z. B. Beschichtung mineralischer Baustoff-Oberflächen wie Kalk- und/oder Zementgebundene Putze, Gips enthaltende Oberflächen, Faser-Zement-Baupapier; Lackierung und Versiegelung von Holz und Holzwerkstoffen wie Spanplatten, Holzfaserspanplatten sowie Papier; Lackierung und Beschichtung metallischer Oberflächen; Beschichtung asphalt- und bitumenhaltiger Straßenbeläge; Lackierung und Versiegelung diverser Kunststoffoberflächen; Beschichtung von Leder und Textilien; außerdem sind sie zur flächigen Verklebung diverser Werkstoffe geeignet, wobei gleichartige und unterschiedliche Werkstoffe miteinander verbunden werden.

Besonders bevorzugt ist die Beschichtung von Kunststoffoberflächen. Hier sind Beschichtungssysteme mit erhöhter Schlagzähigkeit auch bei tiefen Temperaturen (bis -20°C) und gleichzeitig guter Lösungs- und Chemikaliensistenz geeignet. Hervorragend sind die optischen Eigenschaften (Glanz, Klarze-Wert etc.) solcher Zweikomponentenbeschichtungen, wie in den Anwendungsbeispielen zu erkennen ist.

Die Härtung bzw. Vernetzung des Zweikomponenten-Systems kann nach Applikation auf dem jeweiligen Substrat bei Temperaturen von 5 bis 300°C, vorzugsweise zwischen Raumtemperatur und 200°C, erfolgen.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf Gewichtsprozente.

Beispiele A und B

- 5 In einem 3-l-Rührreaktor mit wirksamem Rührer, Rückflußkühler sowie Gaseinlaß und -auslaß werden die Vorlagen I (vgl. Tabelle 1) vorgelegt und mit Stickstoff gespült. Anschließend wird Stickstoff in einem stetigen Strom übergeleitet und die Vorlage unter Rühren bei ca. 120 U/min auf 80°C erwärmt. Anschließend werden die in Tabelle 1 angegebenen Monomermischungen II und die Initiatorlösungen III sehr schnell zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 Min. wird der Zulauf der Monomermischungen IV und der Initiatorlösungen V gestartet; IV wird in 2 h, V in 4 h gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Zulaufs der Monomermischungen IV wird mit dem Zulauf der Monomermischungen VI begonnen; VI wird in 2 h gleichmäßig zudosiert. Anschließend werden die Monomermischungen VII und die Initiatorlösungen VIII in 1 h gleichmäßig zudosiert. Dann wird 1 h nachgerührt und mit IX nachaktiviert. Danach wird 4 h nachgerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit den Lösungen X wird neutralisiert. Anschließend werden die Dispersio-
- 10 nen filtriert und abgefüllt.
- 15 Die physikalisch-chemischen Kenndaten der wäßrigen Polymerisatdispersionen sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgelistet.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle I

	A	B	
I. Vorlage			5
Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g	
entionisiertes Wasser	500 g	700 g	10
II. Monomergemisch (Batchphase)			
Methacrylsäurehydroxypropylester	8 g	8 g	15
Methacrylsäuremethylester	90 g	90 g	
III. Initiatorlösung (Batchphase)			20
Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g	
entionisiertes Wasser	25 g	25 g	25
IV. Monomermischung (Zulauf 1)			30
Methacrylsäurehydroxypropylester	37 g	37 g	
Methacrylsäuremethylester	404 g	404 g	35
V. Initiatorlösung (Zulauf 1)			
Ammoniumperoxodisulfat	3 g	3 g	40
Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g	
entionisiertes Wasser	600 g	600 g	45
VI. Monomermischung (Zulauf 2)			
Acrylsäure	30 g	30 g	50
Methacrylsäurehydroxypropylester	124 g	124 g	
Methacrylsäuremethylester	6 g	6 g	
Acrylsäure-n-butylester	281 g	281 g	55

(6)

65

	A	B
VII. Monomermischung (Zulauf 3)		
Acrylsäure-2-hydroxyethylester	29,3 g	58,5 g
Acrylsäure-n-butylester	386,8 g	357,6 g
Acrylsäure	4,3 g	4,3 g
VIII. Initiatorlösung (Zulauf 2)		
Ammoniumperoxodisulfat	1 g	1 g
Emulgator A (80 %ig)	10,7 g	10,7 g
entionisiertes Wasser	580 g	580 g
IX. Initiatorlösung (Nachaktivierung)		
Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g
entionisiertes Wasser	10 g	10 g
X. Neutralisationslösung		
Ammoniak (25 %ig)	22 g	27 g
entionisiertes Wasser	20 g	20 g
Feststoffgehalt (Gew.-%)	42,6	42,6
pH-Wert	7,0	7,0
Viskosität bei RT und		
$D = 21,1 \text{ s}^{-1} \text{ (mPa.s)}$	610	760
mittlerer Teilchendurchmesser		
(LKS) (nm)	140	169
Säurezahl (mg KOH/g Lff)	10,8	12,1
Leitfähigkeit (mS/cm)	5,84	5,84
Glastemperaturen (nach der		
DSC-Methode) (°C)	-37/114,5	-29/113,5

Beispiele C und D

In einem 3 l-Rührreaktor mit wirksamem Rührer, Rückflußkühler sowie Gaseinlaß und -auslaß werden die Vorlagen I (vgl. Tabelle 2) vorgelegt und mit Stickstoff gespült. Anschließend wird Stickstoff in einem stetigen Strom übergeleitet und die Vorlage unter Rühren bei ca. 120 U/min. auf 80°C erwärmt. Anschließend werden die in Tabelle 2 angegebenen Monomermischungen II und die Initiatorlösungen III sehr schnell zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wird der Zulauf der Monomermischungen IV und der Initiatorlösungen V gestartet; IV wird in 2 h, V in 4 h gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Zulaufs der Monomermischungen IV wird mit dem Zulauf der Monomermischungen VI

DE 198 58 732 A 1

begonnen; VI wird in 2 h gleichmäßig zudosiert. Anschließend werden die Monomermischungen VII und die Initiatorlösungen VIII in 1 h gleichmäßig zudosiert. Dann wird 1 h nachgerührt und mit IX nachaktiviert. Danach wird 4 h nachgerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit den Lösungen X wird neutralisiert. Anschließend werden die Dispersionen filtriert und abgefüllt.

Die physikalisch-chemischen Kenndaten der wäßrigen Polymerisatdispersionen sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

	C	D
I. Vorlage		
Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g
emtionisiertes Wasser	700 g	700 g
II. Monomergemisch (Batchphase)		
Methacrylsäurehydroxypropylester	8 g	8 g
Methacrylsäuremethylester	90 g	90 g
III. Initiatorlösung (Batchphase)		
Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g
emtionisiertes Wasser	25 g	25 g
IV. Monomermischung (Zulauf 1)		
Methacrylsäurehydroxypropylester	37 g	37 g
Methacrylsäuremethylester	399 g	404 g
Dimeres α -Methylstyrol (Regler)	5 g	-
V. Initiatorlösung (Zulauf 1)		
Ammoniumperoxodisulfat	3 g	3 g
Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g
emtionisiertes Wasser	600 g	600 g
VI. Monomermischung (Zulauf 2)		
Acrylsäure	30 g	30 g
Methacrylsäurehydroxypropylester	124 g	124 g
Methacrylsäuremethylester	1 g	6 g
Acrylsäure-n-butylester	281 g	281 g

	C	D
Dimeres α -Methylstyrol (Regler)	5 g	-
VII. Monomermischung (Zulauf 3)		
Acrylsäure-2-hydroxyethylester	58,5 g	58,5 g
Acrylsäure-n-butylester	353,3 g	357,6 g
Acrylsäure	4,3 g	4,3 g
Dimeres α -Methylstyrol (Regler)	4,3 g	-
VIII. Initiatorlösung (Zulauf 2)		
Ammoniumperoxodisulfat	1 g	1 g
Emulgator A (80 %ig)	10,7 g	10,7 g
entionisiertes Wasser	580 g	580 g
IX. Initiatorlösung (Nachaktivierung)		
Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g
entionisiertes Wasser	10 g	10 g
X. Neutralisationslösung		
Ammoniak (25 %ig)	27 g	-
entionisiertes Wasser	20 g	30 g
N-Dimethylaminoethanol	-	34 g
Feststoffgehalt (Gew.-%)	41,7	42,1
pH-Wert	7,2	7,4
Viskosität bei RT und		
$D = 42,2 \text{ s}^{-1} \text{ (mPa.s)}$	420	800
mittlerer Teilchendurchmesser		
(LKS) (nm)	113	119
Säurezahl (mg KOH/g Lff)	11,1	10,6

	C	D
Leitfähigkeit (mS/cm)	5,94	6,62
Glastemperaturen (nach der DSC-Methode) (°C)	-17,3/35,7	-

Herstellung von Pñrop(polymerisaten (Elastomerkomponente als Pñrop(grundlage) im Eintopfverfahren

Beispiele E und G

In einem 3 l-Rñhrreaktor mit wirksamem Rñhrer, Rñckflußkñhler sowie Gascinlaß und -auslaß werden die Vorlagen I (vgl. Tabelle 3) vorgelegt und mit Stickstoff gespñlt. Anschließend wird Stickstoff in einem stetigen Strom ùbergeleitet und die Vorlage unter Rñhren bei ca. 120 U/min. auf 80°C erwärmt. Anschließend werden die in Tabelle 3 angegebenen Monomernmischungen II und die Initiatorlòsungen III schnell zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten wird der Zulauf der Monomernmischungen IV und der Initiator-/Emulgatorlòsungen V gestartet; sie werden gleichmàßig in 2 h zudosiert. Danach wird 30 min weitergerñhrt und anschließend die Monomernmischungen VI und die Initiator-/Emulgatorlòsungen VII in 4 h gleichmàßig zudosiert. Danach wird 30 min nachgerñhrt und dann mit der Initiatorlòsung VIII nachaktiviert. Es wird anschließend 4 h nachgerñhrt, auf Raumtemperatur abgekñhlt und mit den Lòsungen IX neutralisiert. Anschließend werden die Dispersionen filtriert und abgefüllt.

Die physikalisch-chemischen Kennzahlen der wàßrigen Polymerdispersionen sind ebenfalls in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3

	E	F	G
I. Vorlage			
Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g	12,5 g
emtionisiertes Wasser	700 g	700 g	700 g
II. Monomergemisch (Batchphase)			
Methacrylsäure-2-hydroxyethylester	7,6 g	15,2 g	15,2 g
Acrylsäure-n-butylester	89,4 g	81,8 g	81,8 g
Acrylsäure	1,0 g	1,0 g	1,0 g
III. Initiatorlösung (Batchphase)			
Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g	0,5 g
emtionisiertes Wasser	25 g	25 g	25 g
IV. Monomermischung (Zulauf 1)			
Methacrylsäure-2-hydroxyethylester	25,2 g	50,3 g	50,3 g
Acrylsäure-n-butylester	293,9 g	268,8 g	268,8 g
Acrylsäure	3,3 g	3,3 g	3,3 g
V. Initiatorlösung (Zulauf 1)			
Ammoniumperoxodisulfat	1,0 g	1,0 g	1,0 g
Emulgator A (80 %ig)	10,7 g	10,7 g	10,7 g
emtionisiertes Wasser	580 g	580 g	580 g
VI. Monomermischung (Zulauf 2)			
Methacrylsäurehydroxypropylester	169 g	169 g	169 g
Methacrylsäuremethylester	500 g	500 g	500 g
Acrylsäure-n-butylester	281 g	281 g	281 g

	E	F	G	
Acrylsäure	30 g	30 g	30 g	5
VII. Initiatorlösung (Zulauf 2)				
Ammoniumperoxodisulfat	3 g	3 g	3 g	10
Emulgator A (80 %ig)	12,5 g	12,5 g	12,5 g	
entionisiertes Wasser	600 g	600 g	600 g	15
VIII. Initiatorlösung (Nachaktivierung)				
Ammoniumperoxodisulfat	0,5 g	0,5 g	0,5 g	20
entionisiertes Wasser	10 g	10 g	10 g	
IX. Neutralisationslösung				
Ammoniak (25 %ig)	24 g	24 g	-	25
entionisiertes Wasser	20 g	20 g	30 g	30
N-Dimethylaminoethanol	-	-	31 g	
Feststoffgehalt (Gew.-%)	41,4	42,0	42,0	35
pH-Wert	7,5	7,7	7,7	
Viskosität bei RT und				40
D = 42,2 s ⁻¹ (mPa.s)	> 100	380	690	
mittlerer Teilchendurchmesser				45
(LKS) (nm)	98	99	98	
Säurezahl (mg KOH/g Lff)	10,9	10,6	10,2	50
Leitfähigkeit (mS/cm)	4,92	5,20	3,28	
Glastemperaturen (nach der				
DSC-Methode) (°C)	-38,5/45,5	-31,0/45,0	-	55

Polyisocyanat 1

1,0 Val eines Isocyanatgruppenhaltigen Polyisocyanates auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) mit einem NCO-Gehalt von 21,5%, einer mittleren NCO-Funktionalität von ca. 3,8 und einer Viskosität von 3000 mPa · s (23°C) werden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0,08 Val eines auf Methanol gestarteten, monofunktionellen Polyethylen-oxidpolyethers mit einem mittleren Molekulargewicht von 350 versetzt und anschließend für 3 h auf 100°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur liegt ein praktisch farbloses klares Polyisocyanatgemisch vor. Der NCO-Gehalt beträgt 17,3%, der Gehalt an Ethylenoxideinheiten beträgt 11,3% und die Viskosität 3050 mPa · s (23°C).

Polyisocyanat 2 (freie Deutsche Patentanmeldung 198 22 891.0)

850 g (4,39 Val) eines Isocyanatgruppenhaltigen Polyisocyanates auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) mit

- einem NCO-Gehalt von 21,7%, einer mittleren NCO-Funktionalität von 3,5 (nach GPC), einem Gehalt an monomeren IHD von 0,1% und einer Viskosität von 3000 mPa · s (23°C) werden bei 100°C unter trockenem Stickstoff und Rühren vorgelegt, innerhalb von 30 min mit 150 g (0,30 val) eines auf Methanol gestarteten, monofunktionellen Polyethylenoxidpolyethers eines mittleren Molekulargewichtes von 500, entsprechend einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 14,6 : 1, versetzt und anschließend bei dieser Temperatur weitergeführt, bis der NCO-Gehalt der Mischung nach etwa 2 h auf den einer vollständigen Urethanisierung entsprechenden Wert von 17,2% gefallen ist. Durch Zugabe von 0,01 g Zink(II)-2-ethyl-1-hexanon wird die Allophanatisierungsreaktion gestartet. Dabei steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches aufgrund der freiwerdenden Reaktionswärme bis auf 106°C an. Nach Abklingen der Exothermie, etwa 30 min nach Katalysatorzugabe, wird die Reaktion durch Zugabe von 0,01 g Benzoylchlorid abgebrochen und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Es liegt ein praktisch farbloses klares Polysocyanatgemisch mit folgenden Kenn-
 15 Festschmelzpunkt: 100°C;
 NCO-Gehalt: 16,0%;
 NCO-Funktionalität: 4,0
 20 Viskosität (23°C): 3200 mPa · s

Anwendungsbeispiele

Beispiele 1 und 2

- Die in Tabelle 4 angegebenen Gewichtsteile der Polyoldispersionen A und B werden mit den in der Tabelle angegebenen Gewichtsteilen Wasser verflüssigt und dann mit den in der Tabelle angegebenen Gewichtsteilen Polysocyanat 1 intensiv vermischt (5 min mit Ultra-Turrax). Das hierbei eingestellte Äquivalentverhältnis NCO : OH beträgt 1,4.
 25 Anschließend werden Filme mit Trockenschichtdicken von 100 bis 130 µm blasenfrei gespritzt und 1 h bei Raumtemperatur, 0,5 h bei 80°C und 16 h bei 60°C sowie 1 Tag im Normklima konditioniert. Die durchgeführten Zugversuche an freien Lackfilmen ermöglichen eine Vorhersage zum Einfluß eines auf Kunststoff applizierten Lackes auf das Zähigkeitsverhalten des lackierten Kunststoffteils. Diese Aussage beruht auf folgenden Erfahrungen:
 30 Die Schlagzähigkeit von Kunststoffen wird in der Regel durch eine Lackierung beeinträchtigt, weil ein Riß in der Lackierung aufgrund seiner Kerbwirkung einen Bruch im Kunststoffteil auslösen kann. Dies führt dazu, daß lackierte Kunststoffteile im biaxialen Durchstoßversuch nach DIN 53 443 eine geringere Arbeitsaufnahme aufweisen als unlackierte Kunststoffe. Insbesondere bei tiefen Temperaturen kann die rißauslösende Wirkung der Lackierung so weit gehen, daß ein zähes Bruchverhalten des Kunststoffes durch die Lackierung in ein sprödes Bruchverhalten mit geringer Arbeitsaufnahme unschlägt.
 35 Ein duktiler Bruchverhalten im Zugversuch an freien Lackfilmen korreliert erfahrungsgemäß mit einer geringen Beeinträchtigung der Schlagzähigkeit von Kunststoffen durch die entsprechende Lackierung. Als Maßzahl für eine geringe Beeinträchtigung der Schlagzähigkeit von Kunststoffen hat sich die Reißdehnung der freien Lackfilme bewährt. Je höher die Reißdehnung des freien Lackfilmes ist, desto geringer ist die Beeinträchtigung der Schlagzähigkeit von Kunststoffen durch die entsprechende Lackierung.
 40 Weiterhin wurden an freien Lackfilmen dynamisch-mechanische Zugversuche (DMA) zum Glasübergangsverhalten durchgeführt. Anhand der Maxima des Verlustmoduls E'' in Abhängigkeit von der Temperatur wurden jeweils zwei Glasübergänge und damit die Zweiphasigkeit der Lacke nachgewiesen.
 45 An Filmen auf Glasplatten wurden die Beständigkeiten gegen Chemikalien sowie die Pendelhärten nach König bestimmt. Folgende Ergebnisse (vergl. Tabelle 4) wurden erhalten:

Tabelle 4

Anwendungstechnische und physikalisch-chemische Kenndaten der Beispiele 1 und 2 (NCO : OH = 1,4)

	Beispiel 1	Beispiel 2
Gew.-Teile Komponente A	234,7	-
Gew.-Teile Komponente B	-	234,7
Gew.-Teile Wasser	11	24
Gew.-Teile Polyisocyanat 1	14,6	17,2
Pendelhärte (nach König) [s] (bei Filmschichtdicke [µm])	43/ (127)	46/ (103)
Filmtrübung ***	1	1
Glastemperaturen (DMA-Messungen)	-33°C/+42°C	-26°C/+39°C
Reißfestigkeit (RT) [MPa] (bei Filmschichtdicke [µm])	22,0/(135)	25,0/(116)
Reißdehnung (RT) [%]	27,8	35,0
Reißfestigkeit (0°C) [MPa]	30,1	35,6
Reißdehnung (0°C) [%]	15,4	17,4
Reißfestigkeit (-20°C) [MPa]	37,8	42,3
Reißdehnung (-20°C) [%]*	9,3	7,1
Teerfleckenbeständigkeit nach		
1 h	1	0**
3 h	3	1
8 h	3	2
24 h	4	3

* eine einphasige Copolymerdispersion (gemäß EP-A 358 979) auf Acrylatbasis gehärtet mit einem allophanatisierten Polyisocyanat (gemäß EP-A 496 208 und EP-A 649 866) ergibt bei -20°C eine Reißdehnung von nur 3,4 % (Vergleichssystem 1)

** Benotungsskala: 0 : sehr gut beständig
5 : nicht beständig

*** Benotungsskala: 0 : klar
5 : sehr trüb

Die in Tabelle 5 angegebenen Gewichtsteile der Polydispersionen I² und I³ werden wie in den Beispielen 1 und 2 mit den in der Tabelle 5 angegebenen Gewichtsteilen Wasser und Polyisocyanat 1 intensiv vermischt (5 min mit Ultra-Turrax). Das hierbei eingestellte Äquivalentverhältnis NCO : OH beträgt 1,4.

Anschließend werden Filme mit Trockenschichtdicken von 80 bis 110 µm blasenfrei gesprüht und 1 h bei Raumtemperatur, 0,5 h bei 80°C und 16 h bei 60°C sowie 1 Tag im Normklima konditioniert. Die durchgeführten Zugversuche an freien Lackfilmen ermöglichen eine Vorhersage zum Einfluß eines auf Kunststoff applizierten Lacks auf das Zähigkeitsverhalten des lackierten Kunststoffteils (Erklärung siehe bei Beispielen 1 und 2).

Weiterhin wurden an freien Lackfilmen dynamisch-mechanische Zugversuche (DMA) zum Glasübergangsverhalten durchgeführt. Anhand der Maxima des Verlustmoduls E'' in Abhängigkeit von der Temperatur wurden jeweils zwei Glasübergänge und damit die Zweiphasigkeit der Lacke nachgewiesen.

An Filmen auf Glasplatten wurden die Beständigkeiten gegen Chemikalien sowie die Pendelhärten nach König bestimmt. Folgende Ergebnisse (vergl. Tabelle 5) wurden erhalten:

Tabelle 5

Anwendungstechnische und physikalisch-chemische Kenndaten der Beispiele 2 und 3 (NCO : OH = 1,4)

	Beispiel 3	Beispiel 4
Gew.-Teile Komponente E	100	-
Gew.-Teile Komponente F	-	100
Gew.-Teile Wasser	10,0	22,2
Gew.-Teile Polyisocyanat I	18,9	23,2
(75 gew.-%ig in Methoxypropylacetat)		
Pendelhärte (nach König) [s]	101	108
(bei Filmschichtdicke [µm])	(95)	(85)
Filmtrübung *	2	1
Blasen im Film*	1	1
Glastemperaturen (DMA-Messungen)	-36°C/+42,4°C	-20,9°C/+48,6°C
Reißfestigkeit (-20°C) [N/mm²]	53,6	56,3
Reißdehnung (-20°C) [%]	8,4	7,7
Teerfleckenbeständigkeit** nach		
1 h	0	0
3 h	0	0
8 h	0-1	1
24 h	1	1

* Benotungsskala: 0 : sehr klar

5 : sehr trüb

** Benotungsskala: 0 : sehr gut beständig

5 : nicht beständig

1. Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittel, welches als Bindemittelkomponente a) ein Pripolpolymerisat, bestehend aus mindestens zwei Polyolkomponenten, wobei die erste als eine elastische Komponente a1) kovalent oder adsorptiv mit einer zweiten thermoplastischen Komponente a2) verknüpft ist, und eine Polyisocyanatkomponente b) mit einer Viskosität von 50 bis 10000 mPa·s enthält, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat in einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 0,2 : 1 bis 5 : 1 entsprechenden Mengen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente a) eine wäßrige Lösung und/oder Dispersion des oben genannten Pripolpolymeren darstellt, und in der die Polyisocyanatkomponente b) emulgiert bzw. solubilisiert vorliegt.
2. Verfahren zur Herstellung eines Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittels nach Anspruch 1, welches als Bindemittelkomponente a) ein Pripolpolymerisat, bestehend aus mindestens zwei Polyolkomponenten, wobei die erste als eine elastische Komponente a1) kovalent oder adsorptiv mit einer zweiten thermoplastischen Komponente a2) verknüpft ist, und eine Polyisocyanatkomponente b) mit einer Viskosität von 50 bis 10000 mPa·s enthält, bestehend aus mindestens einem organischen Polyisocyanat in einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 0,2 : 1 bis 5 : 1 entsprechenden Mengen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente a) eine wäßrige Lösung und/oder Dispersion des oben genannten Pripolpolymeren darstellt, und in der die Polyisocyanatkomponente b) emulgiert bzw. solubilisiert vorliegt.
3. Verwendung der Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel gemäß Anspruch 1.
4. Polyolkomponente a) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elastomerkomponente a1) und die Thermoplastkomponente a2) morphologisch so kombiniert sind, daß die Thermoplastphase a2) den Kern eines Kern-Schale-Polymerisats und die Elastomerphase a1) die Schale dieses Polymerisats darstellen.
5. Polyolkomponente a) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elastomerkomponente a1) und die Thermoplastkomponente a2) morphologisch so kombiniert sind, daß die Elastomerkomponente a1) den Kern eines Kern-Schale-Polymerisats und die Thermoplastphase a2) die Schale dieses Polymerisats darstellen.
6. Polyolkomponente a) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Polymerisat von olefinisch ungesättigten Monomeren mit Hydroxylgruppen, Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen und gegebenenfalls Sulfonsäure- und/oder Carboxylgruppen handelt.
7. Polyolkomponente a) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) ein Pripolpolymerisat aus einer Elastomerphase a1) und einer Thermoplastphase a2) darstellt.
8. Elastomerphase a1) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese Komponente Hydroxylzahlen von 8 bis 264 mg KOH/g Festharz, Säurezahlen (bezogen auf die Summe der nichtneutralisierten und neutralisierten Säuregruppen) von 0 bis 100 mg KOH/g Festharz und eine Glasentemperatur von höchstens 0°C aufweist.
9. Thermoplastphase a2) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese Komponente Hydroxylzahlen von 16 bis 264 mg KOH/g Festharz, Säurezahlen (bezogen auf die Summe der nichtneutralisierten und neutralisierten Säuregruppen) von 3 bis 100 mg KOH/g Festharz und eine Glasentemperatur von mindestens 0°C aufweist.
10. Polyisocyanatkomponente b) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem hydrophilierten Polyisocyanat besteht.
11. Polyisocyanatkomponente b) gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrophilisierung mit monofunktionellen Polyethern aus 13-Äthylenoxid und/oder monofunktionellen Verbindungen mit Säuregruppen erfolgt.

- Leerseite -